

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

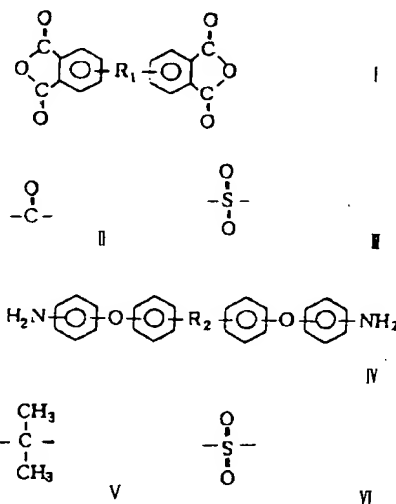
As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) POLYIMIDE COATING AND INSULATED WIRE

(11) 4-261482 (A) (43) 17.9.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-44274 (22) 15.2.1991
 (71) SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (72) ISAO KAMIOKA(1)
 (51) Int. Cl⁵. C09D179/08, H01B3/30, H01B7/02

PURPOSE: To obtain the subject inexpensive and readily handleable coating excellent in baking operation efficiency with hardly any toxicity by dissolving a specific polyimide precursor in a solvent consisting essentially of a glycolic solvent.

CONSTITUTION: The objective coating is obtained by dissolving a polyimide precursor synthesized from (A) an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride or its derivative (e.g. benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride or its derivative such as an ester) expressed by formula I (R_1 is formula II or III) and (B) an aromatic diamine (e.g. 2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)propane) expressed by formula IV (R_2 is formula V or VI or -O-) in a solvent consisting essentially of a glycolic solvent such as diethylene glycol monomethyl ether.

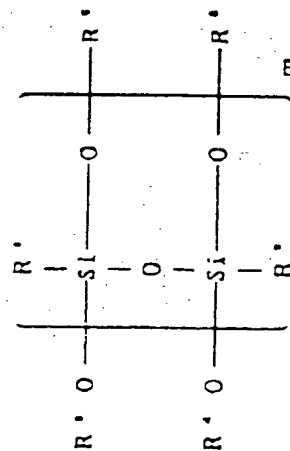


(54) COATED ARTICLE

(11) 4-261483 (A) (43) 17.9.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-42618 (22) 14.2.1991
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) NOBUYUKI KANEKO
 (51) Int. Cl⁵. C09D183/04, B05D7/24

PURPOSE: To obtain an article excellent in heat, scuff, abrasion, fouling, chemical, water and weather resistance, transparency and glossiness of films by forming a cured film of a specific composition curable by active energy rays on the outermost surface layer of a substrate.

CONSTITUTION: The objective article is obtained by forming a cured film of a composition composed of (A) a ladder type polyorganosilsesquioxane expressed by the formula (R^1 and R^2 are 1-3C alkyl or phenyl; R^3 to R^6 are 1-3C alkyl or H; (m) is an integer) and (B) an onium salt catalyst expressed by the formula $R_2I^+MX_n^-$, $R_3S^+MX_n^-$, $R_3Se^+MX_n^-$, $R_4P^+MX_n^-$ or $R_4N^+MX_n^-$ (R is 1-30C organic group containing aromatic carbocyclic group or heterocyclic group; MX_n^- is nonbasic or nonnucleophilic anion) and curable by irradiation with active energy rays such as electron beams or ultraviolet rays on the outermost surface layer of a substrate such as a metal or a plastic.

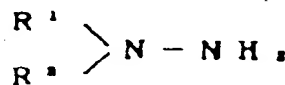


(54) ANAEROBIC ADHESIVE COMPOSITION HAVING QUICK CURABILITY

(11) 4-261484 (A) (43) 17.9.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-105275 (22) 14.2.1991
 (71) THREE BOND CO LTD (72) OSAMU HARA
 (51) Int. Cl⁵. C09J4/02

PURPOSE: To obtain the subject composition, curable in a fine gap, etc., of a metal at ambient temperature in a short time and excellent in adhesion and shelf life by blending a polymerizable acrylate ester with an O-benzoic sulfimide and an organic hydrazine compound, etc.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by blending a polymerizable acrylate ester with (A) an O-benzoic sulfimide, (B) an organic hydrazine compound expressed by the formula (R^1 is H, alkyl, cycloalkyl, allyl, alkenyl or allylsulfonyl; R^2 is H, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, allyl, carbonyl, etc.), (C) an organic isocyanate compound such as phenyl isocyanate or a carboxylic acid anhydride such as succinic anhydride and (D) an organic peroxide such as cumene hydroperoxide.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-261484

(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 9 J 4/02

識別記号
J B R

庁内整理番号
7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-105275

(22) 出願日 平成3年(1991)2月14日

(71) 出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狹間町1456番地

(72) 発明者 原 修

東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内

(74) 代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外2名)

(54) 【発明の名称】 速硬性を有する嫌気性接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 硬化速度と保存性に優れた嫌気性接着剤組成物を提供する。

【構成】 重合性アクリレートエステルに、(a) 0-ベンゾイックスルフィミド、(b) 有機ヒドラジン化合物、(c) 有機イソシアネート化合物又はカルボン酸無水物、及び(d) 有機過酸化物を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性アクリレートエステルに、(a) 0-ベンゾイックスルフィミド、(b) 有機ヒドラジン化合物、(c) 有機イソシアネート化合物又はカルボン酸無水物、及び(d) 有機過酸化物を配合してなることを特徴とする速硬性を有する嫌気性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は嫌気性接着剤組成物に関し、特に金属の微細な隙間等の隙接=表面間において室温で極めて短時間に硬化して優れた接着及びシール効果を示す嫌気性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 嫌気性接着（充填）剤組成物は従来から種々知られており、その典型例は、ポリエチレングリコールジメタクリレートやウレタンアクリレート等の重合性アクリレートエステルにパーオキシ開始剤と安定性を高めるための重合抑制剤とを組合せたものであり、これには更にアミン類、アミド類、イミド類等の重合促進剤が所望により添加されている。これら重合促進剤は組成物の硬化速度を早めまた長期保存を可能とする機能を有する。しかしながら従来知られた重合促進剤は尚改善すべきものが多く、たとえば接着剤としての安定性が低いとか硬化速度が遅い等の欠点を有している。

【0003】 またこのような多成分系の嫌気性接着剤組成物においては組合せるべき相手によって効果に大きな差が出る場合が多く、硬化速度と保存性を十分に満足する組合せの開発が強く望まれている。

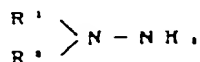
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は重合性アクリレートエステルに、(a) 0-ベンゾイックスルフィミド、(b) 有機ヒドラジン化合物、(c) 有機イソシアネート化合物又はカルボン酸無水物、及び(d) 有機過酸化物を配合してなることを特徴とする速硬性を有する嫌気性接着剤組成物である。

【0005】 0-ベンゾイックスルフィミドと有機ヒドラジン化合物を単独で有機過酸化物を含有する重合性アクリレートエステルに添加した場合に比し、両者を組合せ且つ有機イソシアネート化合物又はカルボン酸無水物と組合せた場合には選択的に優れた効果を示すのである。

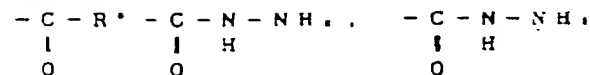
【0006】 本発明で用いられる有機ヒドラジン化合物は下記的一般式で示される化合物である。

【化1】



R¹ は水素、アルキル、シクロアルキル、アリル、アルケニル又はアリルスルホニル基を示し、R² は水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリル、カーボニル基又は下記的一般式で表わされる基

【化2】



(R³ は1個から約10個の炭素原子を含むアルキル基、2個から約10個の炭素原子を有するアルケニル基又は最高10個の炭素原子を含むアリル基である)を示す。

【0007】 有機ヒドラジン化合物の代表例には次のような化合物がある。ヒドラジン、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、1,1-ジフェニルヒドラジン、1-メチル、1-フェニルヒドラジン、カルボジヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、P-トルエンスルホニルヒドラジド。勿論これらには限定されない、有機ヒドラジン化合物の使用量は重合性アクリレートエステル100重量部当たり（以下同様）0.001～5重量部好ましくは0.005～3重量部であり、少なすぎると硬化が遅くなり、多すぎても効果の向上は期待できない。

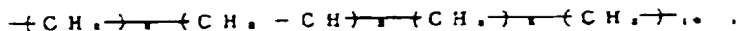
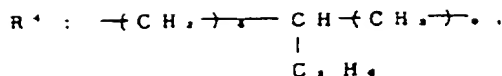
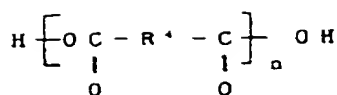
【0008】 0-ベンゾイックスルフィミドは0.1～5重量%用いられる。

【0009】 有機イソシアネート化合物は1個以上のイソシアネート基をもつ化合物であり、具体例としてはフェニルイソシアネート、メチルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリエトキシプロピルイソシアネート、イソシアネートプロピルメタクリレート等がある。

【0010】 有機カルボン酸無水物は1個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物であり、具体例としては無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノントトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリット、グリセロールトリストリメリット、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体、クロレンジ酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、脂肪族及鎖二塩基酸無水物；

【化3】

3



【0011】これら有機イソシアネート又はカルボン酸無水物は0.001~5部用いられる。少なすぎると硬化が遅くなりまた安定性も悪くなる。また多すぎても効果の向上は期待できない。

【0012】重合性アクリレートエステルとしては適宜公知のものをを用いる。代表的なものはポリアクリレートエステル類とポリウレタンアクリレート類に分類される。ポリアクリレートエステル類の具体例としてはジエチレングリコールジメタクリレート、ジ(ペンタメチルグリコール)ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジグリセロールアクリレート、ジグリセロールテトラメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート等がある。単官能アクリレートエステル類(1個のアクリレート基を含むエステル類)も同様に使用することができる。単官能アクリレートエステル類の代表的な例としては、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、等のヒドロキシ及びアミノ基含有モノマー、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、等のポリイソシアネート、及びポリエーテルジオール類(ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等)、ポリオレフィンジオール類、ポリブタジエンジオール類、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体末端ジオール類、ポリアクリル酸エステル末端ジオール類等との反応生成物がある。これらの反応物は室温または約40℃~150℃の温度に加熱した状態

で結合を行なうことができる。

【0013】有機過酸化物の代表的なものは、ジアシルパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、パーオキシエステル類等がある。特に有用な有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチル・ハイドロパーオキシドのような有機ハイドロパーオキシド類がある。上記のものうち、クメンハイドロパーオキシドが特に望ましい。上記有機過酸化物は全組成物に対して約0.01~約10重量%、好ましくは0.1~約5重量%を使用すべきである。その他の有用な種類の重合開始剤としては、紫外線によりラジカルを発生するもの、たとえば、アセトフェノン、ベンゾフェノン及びベンゾイン・エーテル類を含むカルボニル基がある。適当な紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、α-メチルベンゾイン、α-フェニルベンゾイン等のベンゾイン系化合物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(メチルテオフェニル)-2-(4-メルフォリル)-1-プロパノン等が挙げられる。

【0014】本発明の硬化性組成物は二成分組成物として調整できる。重合開始剤の組成物を第一成分に、その他を第二成分に用い、接合すべき表面にそれぞれを塗布して接合させる方法をとることもできる。不活性表面またはかなり広いギャップを有する二つの表面の間を用いる場合には、適当なプライマーを用いることが望ましい。

【0015】

【実施例】実施例1. トリエチレングリコールジメタクリレート100重量部に0-ベンゾイックスルフィミド3部を添加し、50℃で4時間加熱溶解した。次いで室温に冷却し、クメンハイドロパーオキシド1重量部、ヒドラジン化合物を所定量、3-イソシアネートプロピルメタクリレート1部を添加し、充分攪拌して速気性接着剤を調整し、初期セットタイム、実用強度に達するまでの時間と接着強度及び80℃ゲル化時間を測定した。結果を表1に示す。初期セットタイムは脱脂したカレン合用のテストピースに接着剤を塗布し、固定した後、

5

25℃で放置し、シャフトが手で容易に動かなくなるまでの時間を測定したものである。実用強度に達する時間は、接着後、接着強度は平衡になるまでの時間を示し、接着強度は平衡になった時の値を示したものである。接着強度の測定は（株）オリエンテックのテンシロンを用い、引張速度10mm/minで行なった。80℃ゲル化時間は接着剤をガラス試験管に20ml入れ、80℃*

6

*の熱風乾燥器に放置して接着剤が増粘もしくはゲル化するまでの時間を測定した。80℃2時間以上異常がなければ、その接着剤は室温で1年以上安定であることを本発明者等は確認している。

【0016】

【表1】

ヒドラジン化合物	添加量	セット タイム	実用強度に 達する時間	せん断接着 強度kgf/cm ²	80℃ゲル タイム
メチルヒドラジン	0.5	70 秒	40 分	120	>2hr
フェニルヒドラジン	0.5	60 秒	30 分	150	>2hr
1, 1-ジメチル ヒドラジン	0.5	70 秒	40 分	130	>2hr
アジピン酸ジヒドラジド	0.5	60 秒	30 分	140	>2hr
フェニルヒドラジン	0.1	60 秒	30 分	160	>2hr
1, 1-ジメチル ヒドラジン	0.1	90 秒	60 分	160	>2hr
パートルエンスルホニル ヒドラジド	0.5	70 秒	40 分	140	>2hr
パートルエンスルホニル ヒドラジド	0.1	90 秒	60 分	130	>2hr

【0017】実施例2. 実施例1のヒドラジン化合物をフェニルヒドラジン0.5部にし、イソシアネート化合物を所定量添加し、充分攪拌して嫌気性接着剤を調整※した。同様に試験した結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

イソシアネート化合物	添加量	セット タイム	実用強度に 達する時間	せん断接着 強度kgf/cm ²	80℃ゲル タイム
フェニルイソシアネート	1 部	50 秒	30 分	110	>2hr
トリレンジイソシアネート	1 部	70 秒	40 分	150	>2hr
3-イソシアネート プロピルメタクリレート	1 部	60 秒	30 分	120	>2hr
3-トリエトキシ プロピルイソシアネート	1 部	40 秒	50 分	160	>2hr
3-トリエトキシ プロピルイソシアネート	0.5	90 秒	60 分	130	>2hr

【0019】実施例3. ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物のジメタクリレート50部と表3の水酸基含有重合性メタクリル酸エステル50部の混合物に0-ベンゾイックスルフィミド1部を添加し、50℃で4時間攪拌して溶解した。次いで室温に冷却した後、フェニルヒドラジン0.5部、フェニルイソシアネ

ート1部、クメンハイドロパーオキシド0.5部を添加し、充分攪拌して嫌気性接着剤を調整し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表3に示す。

【0020】

【表3】

7		8		
水酸基含有重合性メタクリル類		セット	実用強度に	80℃でゲル
エステルの種類		タイム	達する時間	強度 kgf/cm ² タイム
2-ヒドロキシニチル メタクリレート		40 秒	30 分	160 >2hr
2-ヒドロキシプロピル メタクリレート		40 秒	30 分	150 >2hr
ポリエチレングリコールモノ メタクリレート		50 秒	40 分	130 >2hr

【0021】比較例1. 本発明の組成からそれぞれ一成分を除いた接着剤を調整し、実施例1と同様の試験を行なった。表4に組成と表5に物性を示した。表5から明らかなように本発明の組成から一成分でも欠けると目的にかなった接着剤は得られなかった。即ち、0-ベンゾイックスルフィミドのない系及びヒドラジン化合物の*

10*ない系は初期セットタイムが20分以上であり、イソシアネート化合物のない系はゲル化安定性が非常に悪い。ヒドロパーオキシドのない系は接着性が非常に悪くなっている。

【0022】

【表4】

No.	0-ベンゾイック スルフィミド	フェニル ヒドラジン	フェニル イソシアネート	クメンハイドロ パーオキシド
1	0	1	0.5	0.5
2	1	0	0.5	0.5
3	1	1	0	0.5
4	1	1	0.5	0

【0023】

【表5】

No.	初期セット タイム	実用強度に 達する時間	せん断接着 強度 kgf/cm ²	80℃でゲル タイム
1	>30分	>5時間	100	>2時間
2	>30分	>5時間	100	30分
3	10分	4時間	150	20分
4	>30分	>5時間	6	>2時間

【0024】実施例4. 実施例1の3-イソシアネートトプロピルメタクリレートの代りに無水マレイン酸1重量部を用い、同様に実験した。結果を表6に示す。

※【0025】

【表6】

ヒドラジン化合物	添加量	セット タイム	実用強度に 達するまで の時間	せん断接 着強度 kgf/cm ²	80℃でゲル 化時間
メチルヒドラジン	0.5	30 秒	20 分	130	>2hr
フェニルヒドラジン	0.5	20 秒	15 分	150	>2hr
1, 1-ジメチル ヒドラジン	0.5	30 秒	20 分	120	>2hr
1, 1-ジフェニル ヒドラジン	0.5	20 秒	15 分	105	>2hr
アジピン酸ジヒドラジド	0.5	40 秒	30 分	120	>2hr
フェニルヒドラジン	0.1	40 秒	30 分	160	>2hr
1, 1-ジメチル ヒドラジン	0.1	60 秒	50 分	130	>2hr
P-トルエンスルホニル ヒドラジド	0.5	30 秒	20 分	150	>2hr
P-トルエンスルホニル ヒドラジド	0.1	40 秒	30 分	140	>2hr

【0026】実施例5. 実施例4のヒドラジン化合物をフェニルヒドラジン0.3部にし、カルボン酸無水物

を所定量添加し、充分攪拌して減気性接着剤を調整した。同様に試験した結果を表7に示す。

【0027】

【表7】

カルボン酸無水物	添加量	セツト タイム	実用強度に 達するまで の時間	せん断強 度 kgf/cm ²	80℃ゲル 化時間
無水マレイン酸	1	20 秒	15 分	160	>2hr
無水フタル酸	1	30 秒	20 分	130	>2hr
メチルテトラヒドロ 無水フタル酸	1	30 秒	20 分	120	>2hr
無水マレイン酸	0.1	80 秒	50 分	160	>2hr
無水マレイン酸	0.5	40 秒	10 分	160	>2hr

【0028】実施例6. ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物のジメタクリレート50部と表8の水酸基含有重合性メタクリル酸エステル50部の混合物に0-ベンゾイックスルフィミド1部を添加し、50℃で4時間攪拌して溶解した。次いで室温に冷却した後、フェニルヒドラジン0.5部、無水マレイン酸1*

*部、クメンハイドロパーオキサイド0.5部を添加し、十分に攪拌して嫌気性接着剤を調製し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表8に示す。

【0029】

【表8】

水酸基含有重合性メタクリル酸 エステルの種類	セツト タイム	実用強度に 達する時間	接着強度 kgf/cm ²	80℃ゲル 化時間
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	15 秒	20 分	130	>2hr
2-ヒドロキシプロピル メタクリレート	15 秒	20 分	150	>2hr
ポリエチレングリコールモノ メタクリレート	20 秒	30 分	160	>2hr

【0030】

【発明の効果】本発明の嫌気性接着剤組成物は一液で非常に速硬化である。保存安定性も良好であり、長期保存

に耐えることができる。更に硬化した接着剤は耐熱、耐水、耐油、耐候性も優れたものであり、産業の発展に大きく貢献するものである。